

Ftalater: Egenskaper, omfang, human eksponering, toksisitet og forekomst i jord

Av Ola M. Sæther, Toril Haugland og Rolf T. Ottesen

Ola M. Sæther

Toril Haugland

Rolf T. Ottesen

Alle forskere ved

Norges geologiske undersøkelse, 7491 Trondheim

Sammendrag

Ftalater er plastmykningsmiddel som inngår i for eksempel bygningsmaterialer, emballasje for matvarer, klær, leker og en lang rekke forbruksprodukter som såper, sjampo, parfymer, kosmetikk, deodoranter og belegg på medikamenter. Ftalater kan slippes ut i miljøet via produksjon, tilsetting til produkter, bruk av produkter, kasting og gjenvinning, og er påvist i mange deler av økosystemet. Ftalater akkumuleres i varierende grad i organismer og brytes mye saktere ned i sedimenter og jord enn i vann. Den mest brukte av ftalatforbindelsene har tradisjonelt vært DEHP. Årlig forbruk av DEHP er i størrelsesorden to millioner tonn på verdensbasis. Det årlige utslippet av ftalater i Norge er beregnet til 1,5 tonn basert på innholdet i kommunalt avløpsvann i 2005.

Det er ikke tillatt å omsette kjemiske produkter som inneholder 0,5 % eller mer sum ftalater til private

forbrukere. Ftalater er forbudt i produkter til barn under 14 år innenfor EU og i Norge fra og med januar 2007. Enkelte ftalater antas å være hormonforstyrrende. Spesielt DEHP, BBP og DBP er klassifisert som reproduksjonsskadelige, siden de kan skade forplantningsevnen og gi fosterskader. Hovedbekymringen er knyttet til overføringen av DEHP via morkake og brystmelk til nyfødte og småbarn, spesielt i utviklingen av kjønnsorganer hos hannkjønn.

Vi har undersøkt innholdet av ftalater i jord i barns lekemiljø i Oslo, siden dette ikke har vært undersøkt i Norge tidligere. Vi har sammenliknet med resultater fra undersøkelser utført i andre land. Ftalater påvises i åtte av de tjue undersøkte barnehagene, og DEHP er den ftalatforbindelsen som opptrer hyppigst. Påviste verdier av ftalater ligger under danske grenseverdier for mest følsomt arealbruk. I det videre arbeidet er det behov for å utarbeide norske grenseverdier for

ftalater i jord i barns lekemiljø. I denne forbindelse bør det undersøkes hva som er dagens generelle konsentrasjonsnivåer av ftalater i jord i Norge. Dette vil kunne bidra til å belyse hvilke mulige kilder for ftalater som eksisterer og har jord som resipient. I de framtidige undersøkelsene er det viktig å være bevisst på at ulike laboratorier tilbyr analyser med svært ulike nedre deteksjonsgrenser.

Summary

The present study shows the results of an investigation of phthalates in soils from children's outdoor playing environments in Oslo, Norway, and draws a comparison to the results from other countries. Phthalates are organic compounds used in large quantities as plasticizers. Phthalates may be released into the environment via production, addition to products, use of products, disposal and recycling, and their ubiquity has been documented in many parts of the ecosystem - including food. Phthalates accumulate to various extent in organisms and disintegrate at a slower rate in sediments than in water. The most common phthalate compound is diethyl phthalate (DEHP). The global annual consumption of DEHP is almost 2 million tons. In Norway, the annual release to the aqueous environment is estimated to be 1,5 tonnes based on content in public sewage systems.

Innledning

Små barn får daglig i seg jord gjennom lek og stor "hånd-til-munn"-aktivitet (Calabrese m.fl. 1989). Jorda

i barns lekemiljø bør derfor ikke inneholde helseskadelige nivåer av miljøgifter. Undersøkelser viser derimot at jorda i barnehager ofte er forurenset, spesielt i byer, der bly og PAH oftest er de mest problematiske stoffene (Ottesen m.fl. 1999; Haugland m.fl. 2005).

Regjeringen vil gjøre en spesiell innsats for å beskytte barn mot unødvendig miljøgiftbelastning (Miljøverndepartementet 2007). Målet er å skape trygghet blant foreldre for at det er helsemessig uproblematisk å ha sine barn i barnehager og på lekeplasser, og å gjennomføre nødvendige tiltak innen sommeren 2010. De siste årene har det vært økt fokus på flere "nye" miljøgifter. Vi har undersøkt innholdet av ftalater i jord i barns lekemiljø, siden dette ikke har vært undersøkt i Norge tidligere. Noen resultater fra undersøkelser utført i andre land er oppsummert i tabell 1.

Ftalater

Ftalater er plastmykningsmiddel som gjør produkter av for eksempel polyvinylklorid (PVC) plastiske, dvs. fleksible og seige. Det er en rekke produkter bestående av plast, gummi, maling, lim, fugemasse etc. som vi omgir oss med til daglig og som inneholder ftalater, for eksempel bygningmaterialer, emballasje for matvarer, klær, leker, forbruksprodukter rettet mot små barn samt medisinsk utstyr (Shea 2003). Ftalater er også utbredt i såper, parfymen, kosmetikk, sjampo, deodoranter og som belegg på medikamenter (Marsee et al. 2006).

Ftalater er additive kjemikalier, dvs. at de tilsettes et produkt uten å

Ref.	Land	Prøvested og kommentar	BBP	DBP	DEHP	DEP	DIDP	DINP	DMP	DOP	Sum Ftalater
a	USA	10 barnehager, én prøve fra hver barnehage median (maks)									0,264 (1,24) *
b	Danmark	Landbruksjord med mye tilført slam,		0,44	1,1			0,17		0,052	
b	Danmark	Samme sted som over – to år senere		0,45	1,9			0,25		0,067	
b	Danmark	Landbruksjord med moderate mengder tilført slam		0,016	0,04			0,0005		0,0006	
b	Danmark	Bakgrunn – ikke tilført slam, "rent område"		0,003	0,01			0,0001		0,001	
	Danmark	Landbruksjord med mye tilført slam,									
c	Kina	Landbruksjord, N=23, median (maks)		0,38 (1,56)	2,15 (7,11)	0,18 (2,61)			u.d. (0,2)		3,43 (10,03) **

a) Wilson m.fl. 2001

*) Summen av BBP+DBP

b) Vikelsøe m.fl. 2002

***) Summen av DBP+DEHP+DEP+DMP

Tabell 1. Rapporterte ftalat-verdier (mg/kg tørrstoff) i jord

reagere kjemisk med materialet. Ftalater kan derfor relativt lett lekket ut fra produktene til omgivelsene og forurense vannmiljøet (Statens forureningsstilsyn 2004). Ftalater kan slippes ut i miljøet via produksjon, tilsetting til produkter, bruk av produkter, kasting og gjenvinning, og er påvist i mange deler av det økosystemet (f. eks. Peijnenburg og Struijs 2006; Teil et al. 2006). Diffuse utslipp av ftalater fra produkter vil forventes å være høyere i urbane områder, der befolkningstettheten og dermed forbruket er høyt sammenliknet med rurale områder (Remberger m.fl. 2004). Ftalater

akkumuleres i varierende grad i organismer, og brytes mye saktere ned i sedimenter og jord enn i vann (www.miljostatus.no).

Ftalater er organiske syntetiske forbindelser som består av en benzenring og én eller flere karboksylgrupper med alkyl-kjeder koplet til denne (Staples m.fl. 1997). Ftalaters løselighet i vann uttrykt ved fordelingskoeffisienten (KOW) mellom organisk fase (oktanol) og vandig fase (w=H₂O) varierer over åtte tierpotenser når antall karbonatomer øker fra 1 til 13, mens fordampningsstrykket for de samme forbindelsene kun øker over fire tierpotenser

(Staples m. fl. 1997). Det fins minst 18 forskjellige ftalater. Vi har undersøkt butylbenzylftalat (BBP), dibutylftalat (DBP), dietylheksylftalat (DEHP), dietylftalat (DEP), diisodekylftalat (DIDP), diisononylftalat (DINP), dimetylftalat (DMP), dioktylftalat (DOP) (tabell 2).

Den mest brukte av ftalatforbindelsene har tradisjonelt vært DEHP. Årlig forbruk av DEHP er i størrelsesorden to millioner tonn på verdensbasis (Shea 2003). Det årlige utslippet av ftalater i Norge er beregnet til 1,5 tonn basert på innholdet i kommunalt avløpsvann i 2005 (Miljøverndepartementet 2007).

Forbruket av ftalater er nå synkende, trolig på grunn av den strenge klassifiseringen som stoffet har fått. DEHP, BBP og DBP er alle klassifisert som reproduksjonsskadelige (Shea 2003). Det er ikke tillatt å omsette kjemiske produkter som inneholder 0,5 % eller mer av sum ftalater til private forbrukere (www.miljostatus.no). Diffuse utslipp av ftalater fra produkter forventes å være høyere i urbane områder, der befolknings tettheten og dermed forbruket er høyt sammenliknet med rurale områder (Remberger m.fl. 2004). Basert på dagens dokumentasjon, regnes DIDP og DINP ikke som helse- eller miljøskadelige (www.miljostatus.no).

Kontroversen rundt ftalaters toksiske effekter dreier seg om usikkerheten knyttet til beregning av i hvilket omfang mennesker blir eksponert. Spesielt gjelder dette effekten av ikke-diett relatert oralt inntak hos småbarn og nyfødte, da det er en viss risiko for misdannelser av kjønns-

organer hos hannkjønn, også ved vesentlig lavere eksponeringer enn de antatt akseptable doser (Shea 2003; Swan et al. 2005; Gray et al. 2006). Uenigheten skyldes at ekspertpaneler, lobbyorganisasjoner og den berørte del av industrien har studert tilgjengelig litteratur om DEHP og DINP, og kommet fram til forskjellige konklusjoner. I "Koop"-rapporten (Koop m. fl. 1999) ble det lagt vekt på fordelene ved å benytte DEHP for å få utført medisinske operasjoner, mange livsviktige, med best mulig resultat (Shea 2003, s. 1470). På den annen side kom "Lowell-senteret for Bærekraftig Produksjon" fram til en helt annen tolkning basert på en studie av samme litteratur (Tickner 2001). De hevder å kunne bevise at det foreligger et vesentlig potensial for alvorlige effekter på menneskers helse fra medisinsk utstyr som inneholder DEHP (Shea 2003, s. 1470). Ftalater i tåtesmocker og andre produkter for småbarn, kan føre til oral eksponering, og inntak og har vært forbudt i produkter til barn under 3 år siden 1999 innenfor EU og i Norge. Fra og med januar 2007 gjelder forbudet salg av leker for barn under 14 år (Statens forurensningstilsyn 2006).

Hvis DEHP skal fjernes, er det viktig at erstatningskjemikaliene ikke er toksiske eller at de omdannes til mindre toksiske biprodukter (metabolitter), og at de gir minst like brukervennlige produkter. Et ekspertpanel, "Center for the Evaluation of Reproductive Risks to Humans" (CERHR) (Shea 2003, s. 1471), uttrykte minimal bekymring for DEHP-eksponering til den voksne

befolkning. Ekspertpanelets hovedbekymring er knyttet til overføringen av DEHP og mono-etylheksyl-ftalat (MEHP) via morkake og brystmelk til nyfødte og småbarn, spesielt i utviklingen av kjønnsorganer hos hannkjønn.

Tidligere undersøkelser av ftalater i jord
I USA ble ftalat-forbindelsene DBP og BBP undersøkt i jordprøver fra ti barnehager (Wilson m.fl. 2001). Mediannivået for summen av DBP og BBP lå på 0,26 mg/kg tørrstoff. Forbindelsene ble også undersøkt i luft, støv og mat. Det ble konkludert med følgende betydning av ulike eksponeringsveier for ftalater for barn: inntak av mat > annet oralt inntak (f. eks. fra tåtesmokker) > inhalering.

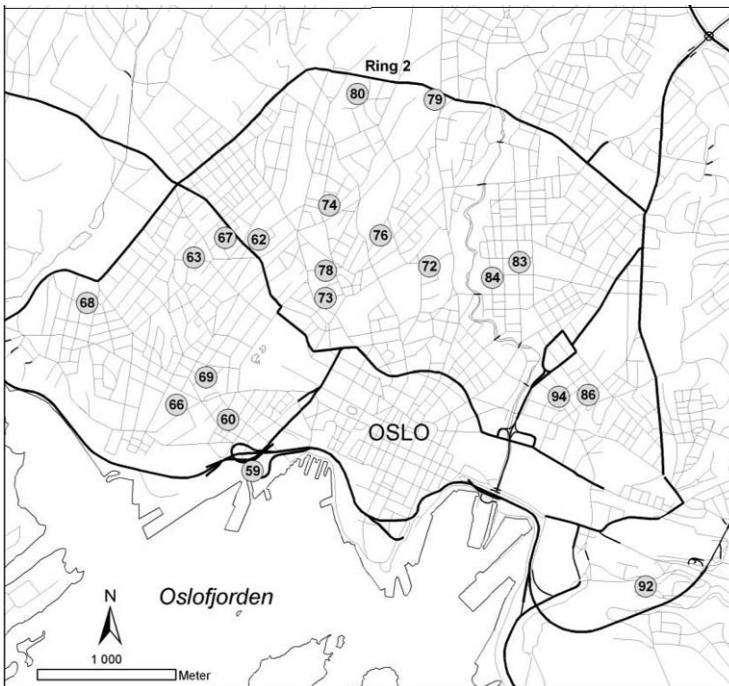
Innholdet av ftalater er også under-

søkt i dansk landbruksjord tilført varierende nivåer av klovkslam (Vikelsøe m.fl. 2002) og i kinesisk landbruksjord (Hu m.fl. 2003). En sammenlikning mellom disse undersøkelsene viser at nivået av ftalater i Kina er høyere enn i Danmark. I den danske undersøkelsen påvises en klar sammenheng mellom tilført mengde klovkslam og innholdet av ftalater.

Metodikk

Prøvetaking

I oktober 2005 ble det samlet inn tjuce prøver av overflatejord fra tjuce ulike barnehager innenfor Ring 2 i Oslo. Lokaliseringen av prøvepunktene er vist i figur 1. Prøvene ble oppbevart i Rilsan®-poser ved romtemperatur inntil de ble analysert i november 2005.



Figur 1. Lokaliseringen av prøvepunktene i denne undersøkelsen

Analyser

Prøvene ble ekstrahert med ISTD-løsning, inndampet og deretter løst igjen i cykloheksan. Ekstraktene ble deretter analysert med gasskromatograf med massespektrometer (GC med MS-SIM detektor). Deteksjonsgrensene i denne undersøkelsen ligger på 0,01 mg/kg for alle komponenter unntatt DEHP som har deteksjonsgrense 0,1 mg/kg. Dette er vesentlig høyere enn det som er tilfellet i tidligere rapporterte undersøkelser (Vikelsøe m.fl. 2002; Hu m.fl. 2003) og gjør det følgelig vanskelig å sammenlikne med resultatene i disse. Feilmarginerne er oppgitt til ± 20 %.

De høye deteksjonsgrensene for disse prøvene skyldes matrikseffekter, dvs. at det var andre stoffer til stede i prøvene som forstyrret signalene. Dette kan være tilstedeværelsen av enkelte ftalater som gir interferens mellom kromatograftoppene. I ettertid har det vist seg at det er stor variasjon i hvilke nedre bestemmelsesgrenser ulike laboratorier kan oppnå for ftalater, noe det må tas hensyn til i senere undersøkelser.

Resultater

Ftalater påvises i åtte av de tjue undersøkte barnehagene (figur 1), og resultatene er oppsummert i tabell 2.

Prøve	BBP	DBP	DEHP	DEP	DIDP	DINP	DMP	DOP
59	< 0,12	< 0,12	< 1,2	< 0,12	< 1,2	< 1,2	< 0,12	< 0,12
60	< 0,13	< 0,13	< 1,3	< 0,13	< 1,3	< 1,3	< 0,13	< 0,13
62	0,31	< 0,15	< 1,5	< 0,15	< 1,5	< 1,5	< 0,15	< 0,15
63	< 0,12	< 0,12	< 1,2	< 0,12	< 1,2	< 1,2	< 0,12	0,12
66	< 0,12	< 0,12	< 1,2	< 0,12	< 1,2	< 1,2	< 0,12	< 0,12
67	< 0,14	< 0,14	2,3	< 0,14	< 1,4	2,3	< 0,14	< 0,14
68	0,11	0,11	1,6	< 0,11	< 1,1	< 1,1	< 0,11	< 0,11
69	< 0,13	< 0,13	< 1,3	< 0,13	< 1,3	< 1,3	< 0,13	< 0,13
72	< 0,12	< 0,12	< 1,2	< 0,12	< 1,2	< 1,2	< 0,12	< 0,12
73	< 0,15	< 0,15	< 1,5	< 0,15	< 1,5	1,6	< 0,15	< 0,15
74	< 0,16	< 0,16	1,6	< 0,16	< 1,6	< 1,6	< 0,16	< 0,16
76	< 0,12	< 0,12	3,4	< 0,12	16	5,7	< 0,12	< 0,12
78	< 0,11	< 0,11	< 1,1	< 0,11	< 1,1	< 1,1	< 0,11	< 0,11
79	< 0,12	< 0,12	< 1,2	< 0,12	< 1,2	< 1,2	< 0,12	< 0,12
80	< 0,13	< 0,13	< 1,3	< 0,13	< 1,3	< 1,3	< 0,13	< 0,13
83	< 0,13	< 0,13	< 1,3	< 0,13	< 1,3	< 1,3	< 0,13	< 0,13
84	< 0,11	< 0,11	< 1,1	< 0,11	< 1,1	< 1,1	< 0,11	< 0,11
86	< 0,11	< 0,11	< 1,1	< 0,11	< 1,1	< 1,1	< 0,11	< 0,11
92	< 0,14	< 0,14	< 1,4	< 0,14	< 1,4	< 1,4	< 0,14	< 0,14
94	< 0,13	< 0,13	2,5	< 0,13	< 1,3	< 1,3	< 0,13	< 0,13

Tabell 2. Ftalat-konsentrasjoner (mg/kg tørrstoff) i overflatejord fra 20 barnehager i Oslo

Den ftalatforbindelsen som påvises i flest jordprøver (fem prøver) i vår undersøkelse, er DEHP. Dette er som forventet, i og med at DEHP er den mest benyttede ftalat-forbindelsen som er kjent. I tillegg fører DEHP-molekylets lange alkylkjeder til at molekylet bindes sterkere til jord sammenliknet med ftalater som har lavere molekylvekt (for eksempel DBP) (Hu m.fl. 2003). Det er få andre undersøkelser å sammenlikne nivåene med, men alle de påviste verdiene er høyere enn DEHP-verdier i landbruksjord som var tilført mye slam i Danmark (Vikelsøe m.fl. 2002).

De to andre ftalat-forbindelsene som regnes som reproduksjonsskadelige, BBP og DBP, påvises i henholdsvis to og én prøve. Disse er tidligere undersøkt i ti barnehager i delstaten North Carolina, USA, der de ble påvist i samtlige prøver. Deteksjongrensene som ble benyttet der lå imidlertid betydelig under de som er lagt til grunn i vår undersøkelse, så direkte sammenlikning av nivåer er vanskelig. I artikkelen ble medianverdien for summen av BBP og DBP oppgitt til å være 0,264 mg/kg tørrstoff. Dette synes å være på samme nivå som innholdet i barnehagejorda i Oslo i de prøvene der forbindelsene påvises. DIDP og DOP påvises i én prøve, DINP i tre prøver, mens DEP og DMP ikke påvises.

Diskusjon

SFT har fastsatt normverdier for mest følsom arealbruk for en rekke miljøgifter (SFT-veileder 99:01a). I tillegg har Nasjonalt Folkehelseinstitutt utarbeidet ett sett med anbefalte tiltaks-

grenser for polyklorinerte bifenylter (PCB) i barns lekemiljø (Ottesen R. T. og Alexander, J., 2002; Alexander 2006). For ftalater eksisterer det derimot ingen slike verdier i Norge.

Danmark har utarbeidet grenseverdier for mest følsom arealbruk for ftalater. Disse ligger på 25 mg/kg tørrstoff for DEHP og 250 mg/kg for summen av fire ftalater (Σ DBP + DEHP + DEP + DMP) Denne undersøkelsen viser at ingen av de undersøkte prøvene har nivåer av ftalater som overskrider disse grenseverdiene. Prøveantallet er derimot for lavt til å kunne si at dette gjelder all jord i barnehager i Oslo.

Konklusjoner

Enkelte ftalater antas å være hormonforstyrrende. Spesielt DEHP, BBP og DBP er klassifisert som reproduksjonsskadelige, siden de kan skade forplantningsevnen og gi fosterskader. I tillegg er BBP og DBP klassifisert som miljøskadelige (Miljøverndepartementet 2007).

Ftalater påvises over deteksjongrensene i 40 % av jordprøver samlet inn fra 20 barnehager i Oslo. Påviste verdier av ftalater ligger under danske grenseverdier for mest følsomt arealbruk.

I det videre arbeidet er det behov for å utarbeide norske grenseverdier for ftalater i jord i barns lekemiljø. For å få et sikrere anslag av hva det generelle nivået ligger på, bør det tas et større antall prøver. Det bør også undersøkes hva som er bakgrunnsnivået av ftalater i jord i Norge. Dette vil kunne bidra til å belyse hvilke mulige kilder for ftalater som eksis-

sterer, og som har jord som resipient. I de framtidige undersøkelserne er det viktig å være bevisst på at ulike laboratorier tilbyr analyser med svært ulike nedre deteksjonsgrenser.

Referanser

Alexander J., 2006. Anbefalte kvalitetskriterier for jord i barnehager, lekeplasser og skoler. Nasjonalt folkehelseinstitutt, 10. november 2006, 8 s.

Calabrese, E.J., Barnes, R., Stanek, E.J., Pastides, H., Gilbert, C.E., Veneman, P., Wang, X., Lasztity, A. og Kostecki, P.T., 1989. How much soil do young-children ingest - an epidemiologic study. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 10, s.123-137.

Gray, L. E., Wilson, V. S., Stoker, T., Lambright, C., Furr, J., Noriega, N. et al. 2006. Adverse effects of environmental antiandrogens and androgens on reproductive development in mammals. *International Journal of Andrology* 29, s. 96-104.

Haugland, T., Ottesen, R.T., Volden, T. og Jartun, M., 2005. Jordforurensning i OBY-barnehager innenfor Ring 2. Norges geologiske undersøkelse Rapport 2005.064, 128 s.

Hu, X., Wen, B. og Shan, X., 2003. Survey of phthalate pollution in arable soils in China. *Journal of Environmental Monitoring*, 5, s. 649-653.

Koop, C. E. og Julberg, D. R. 1000. A scientific evaluation of health effects of two plasticizers used in medical devices and toys: A report from the

American Council on Science and Health, Washington D. C. American Council of Science and Health, June 1999.

Marsee, K., Woodruff, T. J., Axelrad, D. A., Calafat, A. M. og Swan, S. H. 2006. Estimated daily phthalate exposure in a population of mothers of male infants exhibiting reduced anogenital distance. *Environmental Health Perspectives* 114, s. 805-809.

Miljøverndepartementet 2007. Sammen for et giftfritt miljø – forutsetninger for en tryggere fremtid. Miljøverndepartementet 2007 nr. 14, 2006-2007, 113 s.

Ottesen R. T. og Alexander, J., 2002. Forslag til akseptkriterier av PCB-forurenset grunn basert på helsevurderinger og forskrift om farlig avfall. Norges geologiske undersøkelse Rapport 2003.048, 13 s.

Ottesen, R.T., Volden, T., Finne, T.E. og Alexander, J., 1999: Jordforurensning i Bergen – Undersøkelse av barnehager, barnepark og lekeplasser på Nordnes, Jekteviken og Dokken: Helse- og miljørisikovurdering. Norges geologiske undersøkelse Rapport 99.077, 57 s.

Peijnenburg, W. J. G. M. og Struijs, J. 2006. Occurrence of phthalate esters in the environment of The Netherlands. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 63, s. 204-215.

Shea, K. M. 2003. Pediatric exposure and potential toxicity of phthalate plasticizers. *Pediatrics* v. 111, s. 1467-1474.

- Staples, C. A., Peterson, D. R., Parkerton, T. F. og Adams, W. J., 1997. The environmental fate of phthalate esters: a literature review. *Chemosphere*, v. 35, s. 667-749.
- Statens forurensningstilsyn 1999. Veiledning om risikovurdering av forurenset grunn. SFT-veiledning 99:01a, 103 s.
- Statens forurensningstilsyn 2004. Langtidsovervåking av miljøkvaliteten i kystområdene av Norge. Kystovervåkingsprogrammet. Årsrapport for 2003. SFT-rapport 901/2004.
- Statens forurensningstilsyn 2006. Forbud mot ftalater. (http://www.sft.no/tema_3341.aspx) (Sjekket av OMS 01.06.2007)
- Swan, S. H., Main, K. M., Liu, F., Stewart, S. L. Kruse, R. L., Calafat, A. M. et al. 2005. Decrease in anogenital distance among male infants with prenatal phthalate exposure. *Environmental Health Perspectives* 113, s. 1056-1061.
- Teil, M. J. , Blanchard, M. og Chevreuil, M. 2006. Atmospheric fate of phthalate esters in an urban area (Paris-France). *Science Total Environment* 354, s. 212-223.
- Tickner, J. A., Schettler, T., Guidotti, T., McCally, M. and Rossi, M. 2001. Health risks posed by use of Di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP) in PVC medical devices: A critical review. *American Journal of Industrial Medicine* 39, s. 100-111.
- Vikelsøe, J., Thomsen, M. og Carlsen, L., 2002. Phthalates and nonylphenols in profiles of differently dressed soils. *The Science of the Total Environment*, 2002, s. 105-116.
- Wilson, N.K., Chuang, J.C. og Lyu, C., 2001. Levels of persistent organic pollutants in several child day care centers. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 2001, s. 449-458.
- www.miljostatus.no. Miljøstatus internettside om ftalater. (http://www.miljostatus.no/templates/PageWithRightListing_2839.aspx) (Sjekket av OMS 29.03.2006)